

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-300843

(43)Date of publication of application : 19.11.1996

(51)Int.Cl.

B41N 1/08
B41N 3/03
C25F 3/04
C25F 7/00

(21)Application number : 08-046170

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 04.03.1996

(72)Inventor : UESUGI AKIO
FUKINO KIYOTAKA
SASAKI HIDETO
NISHINO ATSUO

(30)Priority

Priority number : 07 45708 Priority date : 06.03.1995 Priority country : JP

(54) SUPPORT FOR PLANOGRAPHIC PRINTING PLATE, PRODUCTION THEREOF AND ELECTROCHEMICAL SURFACE ROUGHENING DEVICE AND ELECTRODE USED THEREIN

(57)Abstract:

PURPOSE: To produce a support for a planographic printing plate not generating contamination on the shadow part of an image and a blanket, good in the close adhesiveness with a photosensitive layer and satisfying easiness to look damping water in case of printing and to provide an electrochemical surface roughening device used in the production of the support.

CONSTITUTION: In a support for a planographic printing plate having undulation by surface roughening treatment, this undulation is composed of grain wherein large waves with an average pitch of 5-30 μ m and medium waves composed of honeycomb pits with an average diameter of 0.1-3 μ m are superposed one upon another and the average surface roughness of the support measured by an interatomic force microscope is 0.35-1.0 μ m. The ratio of 30° or more in the degree of inclination of surface degree-of-inclination distribution measured by the interatomic force microscope is 5-40%.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 09.10.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-300843

(43) 公開日 平成8年(1996)11月19日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 4 1 N 1/08			B 4 1 N 1/08	
3/03	5 0 1		3/03	5 0 1
C 2 5 F 3/04			C 2 5 F 3/04	C
7/00			7/00	L
				S
審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 20 頁)				

(21) 出願番号	特願平8-46170	(71) 出願人	000005201 富士写真フイルム株式会社 神奈川県南足柄市中沼210番地
(22) 出願日	平成8年(1996)3月4日	(72) 発明者	上杉 彰男 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願平7-45708	(72) 発明者	吹野 清隆 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内
(32) 優先日	平7(1995)3月6日	(72) 発明者	佐々木 秀人 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内
(33) 優先権主張国	日本 (J P)	(74) 代理人	弁理士 萩野 平 (外3名)
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 平版印刷版用支持体とその製造方法及びそれに用いる電気化学的粗面化装置並びに電極

(57) 【要約】

【課題】 画像のシャドウ部及びブランケット上で汚れの発生することなく、感光層との密着がよく、かつ印刷時の湿し水の見やすさを満足する平版印刷用支持体とその製造方法及びそれに用いる電気化学的粗面化装置を提供する。

【解決手段】 粗面化によって起伏を有する平版印刷版用支持体において、この起伏が平均ピッチ5 μm 以上30 μm 以下の大波と、平均直径0.1 μm 以上3 μm 以下のハニカムビットによる中波が重畳された砂目において、原子間力顕微鏡による計測で求めた平均表面粗さが0.35 μm 以上1.0 μm 以下であり、また、原子間力顕微鏡による計測で求めた表面傾斜度分布の傾斜度が30度以上の割合が5%以上40%以下である平版印刷版用支持体及びその製造方法及びラジアル形電解槽を用いた液体給電によるアルミニウムウェブの連続電解装置よりなる該製造方法に用いる電気化学的粗面化装置。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 粗面化によって起伏を有する平版印刷版用支持体において、この起伏が平均ピッチ $5\mu\text{m}$ 以上 $30\mu\text{m}$ 以下の大波と、平均直径 $0.1\mu\text{m}$ 以上 $3\mu\text{m}$ 以下のハニカムビットによる中波が重畳された砂目において、原子間力顕微鏡による計測で求めた平均表面粗さが $0.35\mu\text{m}$ 以上 $1.0\mu\text{m}$ 以下であり、また、原子間力顕微鏡による計測で求めた表面傾斜度分布の傾斜度が 30 度以上の割合が 5% 以上 40% 以下であることを特徴とする平版印刷版用支持体。

【請求項2】 走査型電子顕微鏡で観察したとき、視野に平均直径 $0.1\mu\text{m}$ 以上 $0.4\mu\text{m}$ 以下または平均直径 0.5 以上 $3\mu\text{m}$ 以下のハニカムビットが占める割合が 30% 以上 100% 以下であること及び 85 度光沢度が 30% 以下であることの少なくとも1つが認められることを特徴とする請求項1記載の平版印刷版用支持体。

【請求項3】 連続して走行するアルミニウム板の表面を順に

(a) 酸性水溶液中でアルミニウム板を電解研磨処理するか、または、酸またはアルカリ水溶液中でアルミニウム板を化学的なエッチング処理し、

(b) 硝酸または塩酸を主成分とする水溶液中で交流または直流を用いて $10\sim1000\text{ C/dm}^2$ の電気量で該アルミニウム板を電気化学的なエッチング処理し、

(c) 酸性水溶液中で該アルミニウム板を電解研磨処理するか、または、酸、またはアルカリ水溶液中で該アルミニウム板を化学的なエッチング処理し、

(d) 次に、該アルミニウム板を陽極酸化して陽極酸化皮膜を形成させる、ことを特徴とする平版印刷版用支持体の製造方法。

【請求項4】 連続して走行するアルミニウム板の表面を順に

(a) 酸性水溶液中でアルミニウム板を電解研磨処理するか、または、酸またはアルカリ水溶液中でアルミニウム板を化学的なエッチング処理し、

(b) 硝酸または塩酸を主成分とする水溶液中で交流または直流を用いて $10\sim1000\text{ C/dm}^2$ の電気量で該アルミニウム板を電気化学的なエッチング処理し、

(c) 酸性水溶液中で該アルミニウム板を電解研磨処理するか、または、酸、またはアルカリ水溶液中で該アルミニウム板を化学的なエッチング処理し、

(d) 硝酸または塩酸を主成分とする水溶液中で交流または直流を用いて $10\sim1000\text{ C/dm}^2$ の電気量で該アルミニウム板を電気化学的なエッチング処理し、

(e) 酸性水溶液中で該アルミニウム板を電解研磨処理するか、または、酸、またはアルカリ水溶液中で該アルミニウム板を化学的なエッチング処理し、

(f) 次に、該アルミニウム板を陽極酸化して陽極酸化皮膜を形成させる、ことを特徴とする平版印刷版用支持体の製造方法。

【請求項5】 第1段目の電解研磨処理の前に、毛径が $0.2\sim0.9\text{mm}$ の回転するナイロンブラシロールと、該アルミニウム板表面に供給されるスラリー液で機械的に粗面化処理することを特徴とする請求項3または4記載の平版印刷版用支持体の製造方法。

【請求項6】 該スラリー液が珪砂または水酸化アルミニウムのスラリー液を用いることを特徴とする請求項5の平版印刷版用支持体の製造方法。

【請求項7】 陽極酸化皮膜を形成した後に親水化処理を行う請求項3～7記載の平版印刷版用支持体の製造方法。

【請求項8】 連続して走行するアルミニウム板の表面を順に

(a) 毛径が $0.2\sim0.9\text{mm}$ の回転するナイロンブラシロールとアルミニウム板表面に供給されるスラリー液で機械的に粗面化し、

(b) アルカリ水溶液中でアルミニウム板の溶解量が 1 g/m^2 以上 30 g/m^2 以下となるようにエッチング処理し、またはエッチング処理しないで、

(c) 酸性水溶液中でデスマット処理し、またはデスマット処理しないで、

(d) 酸性水溶液中で、電流がゼロからピーク値に達する時間が $1\sim3\text{ msec}$ 、かつ周波数 $50\sim70\text{ Hz}$ の台形波交流を用いて電気化学的な粗面化処理し、

(e) アルカリ水溶液中でアルミニウムの溶解量が 0.1 g/m^2 以上 3 g/m^2 以下となるようにエッチング処理し、

(f) 酸性水溶液中でデスマット処理し、

(g) 陽極酸化処理して陽極酸化被膜を形成させることを特徴とする平版印刷版用支持体の製造方法。

【請求項9】 前記スラリー液が珪砂または水酸化アルミニウムのスラリー液を用いることを特徴とする請求項9記載の平版印刷版用支持体の製造方法。

【請求項10】 交流を用いた電気化学的な粗面化に用いる電流の周波数が $50\sim70\text{ Hz}$ であり、電流が $0\sim$ ピーク値に達する時間が $1\sim3\text{ msec}$ の台形波交流であり、なおかつ、交流を用いた電気化学的な粗面化に用いる装置が、ラジアル型電解槽を用いた液体給電による金属ウェブの連続電解処理装置であり、整流素子またはスイッチング素子を介して電流値の一部を、主電極とは別の槽に設けた補助アノード電極に直流電流として分流通させることにより、主電極に対向するアルミニウム板表面上で作用するアノード電流にあずかる電流値とカソード反応にあずかる電流値との比を制御するように構成されていることを特徴とする請求項3～5または8に記載の製造方法に用いる電気化学的な粗面化装置。

【請求項11】 2本以上の円筒状のフェライトを、両端にネジを切った導電性の金属棒に通し、両端からナットで締めつけ、一本のフェライト電極としたことを特徴とする電気化学的な粗面化装置用電極。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、平版印刷版用アルミニウム支持体及びその製造方法及びそれに用いる電気化学的粗面化装置並びに電極に関するものであり、特に平版印刷版支持体として最適な表面形状を有する平版印刷版用アルミニウム支持体及びその製造方法及びそれに用いる電気化学的粗面化装置並びに電極に関するものである。

【0002】

【従来の技術】平版印刷法とは、水と油が本質的に混じり合わないことを利用した印刷方式であって、これに使用される平版印刷版の印刷版面には水を受容して油性インキを反撥する領域（以下、この領域を「非画像部」という。）と、水を反撥して油性インキを受容する領域（以下、この領域を「画像部」という。）が形成される。平版印刷版に使用されるアルミニウム支持体は、その表面が非画像部を担うように使用されるため、親水性、保水性が優れていること、更にはその上に設けられる感光層との密着性が優れていること等といった相反する種々の性能が要求される。支持体の親水性が低い場合、印刷時非画像部にインキが付着するようになり、いわゆる地汚れが発生する。支持体の保水性が低い場合、印刷時湿し水を多くしないとシャドウ部のつまりが発生する。したがって、いわゆる水幅が狭くなる。

【0003】これらの性能の良好なアルミニウム支持体を得るためには、アルミニウム板の表面を砂目立てにして微細な凹凸を付与するのが通例である。この砂目立てには、ボールグレイニング、ブラシグレイニング、ワイヤグレイニング、ブラストグレイニングなどの機械的粗面化方法、塩酸及び／又は硝酸を含む電解液中でアルミニウム板を電解エッチングする電解粗面化方法および米国特許第4,476,006号明細書に記載されている機械的粗面化方法と電解粗面化方法を組み合わせた複合粗面化方法などが知られている。

【0004】これらの砂目立て方法の中では、平版印刷版用支持体としての性能に優れ、かつまた大量生産性に優れるという点からブラシグレイニングによる砂目立て方法及びブラシグレイニングと電解粗面化方法とを組み合わせた砂目立て方法が有利である。

【0005】ブラシグレイニング工程で使用するブラシは1本または複数本のブラシを用いるのが通例である。このとき、特公昭50-40047号公報に記載のようにある決まった1種類のものを複数本使用することが記載されている。特開平6-135175号公報には毛の材質、毛径、毛の断面形状などが異なるものを使用できることが記載されている。

【0006】一方電気化学的な粗面化工程で使用される交流電流波形はサイン波、台形波または矩形波を用いることが特開平6-135175号公報に記載されてい

る。電気化学的な粗面化方式で用いる電解槽はラジアル型を使用し、補助アノード電極を主電極と同一の槽に設けることが特開平5-195300号公報に記載されている。又電流値の一部を2つの主電極とは別に設けた補助アノード電極に直流電流として分流させることは、特公平6-37716号公報に記載されている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、これらの方法ではシャドウ部およびブランケット上で汚れが発生して、かつ感光層との密着性がよい平版印刷版用支持体を得ることが難しかった。更に、平版印刷版用支持体としては、非画像部の汚れ難さと、印刷時の示し水の見やすさを満足する必要があった。従来、印刷時の湿し水の見やすさを満足させるには触針式表面粗さ計による平均表面粗さを大きくすればよいが、このようにすると非画像部の汚れ難さが悪くなるという問題点があった。

【0008】本発明の目的は、原子間力顕微鏡による物性値で、平版印刷版用支持体として最適な表面形状を有する平版印刷版用アルミニウム支持体及びその製造方法及びそれに用いる電気化学的粗面化装置を提供することにある。本発明の他の目的はシャドウ部およびブランケット上で汚れの発生することがなく、感光層との密着性がよい平版印刷版用アルミニウム支持体及びその製造方法及び装置を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者等は上記課題を解決するために種々検討の結果、以下に示す本発明によって達成されることを見いだした。即ち、本発明の第1に態様は、粗面化によって起伏を有する平版印刷版用支持体において、この起伏が平均ピッチ5μm以上30μm以下の大波と、平均直径0.1μm以上3μm以下のハニカムビットによる中波が重畳された砂目において、原子間力顕微鏡による計測で求めた平均表面粗さが0.35μm以上1.0μm以下であり、また、原子間力顕微鏡による計測で求めた表面傾斜度分布の傾斜度が30度以上の割合が5%以上40%以下であることを特徴とする平版印刷版用支持体である。

【0010】本発明の第2に態様は、連続して走行するアルミニウム板の表面を順に（a）酸性水溶液中でアルミニウム板を電解研磨処理するか、または、酸またはアルカリ水溶液中でアルミニウム板を化学的なエッチング処理し、（b）硝酸または塩酸を主成分とする水溶液中で交流または直流を用いて10～1000 C/dm²の電気量で該アルミニウム板を電気化学的なエッチング処理し、（c）酸性水溶液中で該アルミニウム板を電解研磨処理するか、または、酸、またはアルカリ水溶液中で該アルミニウム板を化学的なエッチング処理し、

（d）次いで、該アルミニウム板を陽極酸化して陽極酸化皮膜を形成させる、ことを特徴とする平版印刷版用支持体の製造方法である。

【0011】なお、本発明においては、上記第2及び第3に態様において、第1段目の電解研磨処理の前に、毛径が0.2〜0.9mmの回転するナイロンブラシロールと、アルミニウム板表面に供給されるスラリー液で機械的に粗面化処理することができる。本発明の第4の態様は、連続して走行するアルミニウム板の表面を順に、

(a) 酸性水溶液中でアルミニウム板を電解研磨処理するか、または、酸またはアルカリ水溶液中でアルミニウム板を化学的なエッチング処理し、(b) 硝酸または塩酸を主成分とする水溶液中で交流または直流を用いて10〜1000 C/dm²の電流量で該アルミニウム板を電気化学的なエッチング処理し、(c) 酸性水溶液中で該アルミニウム板を電解研磨処理するか、または、酸、またはアルカリ水溶液中で該アルミニウム板を化学的なエッチング処理し、(d) 硝酸または塩酸を主成分とする水溶液中で交流または直流を用いて10〜1000 C/dm²の電流量で該アルミニウム板を電気化学的なエッチング処理し、(e) 酸性水溶液中で該アルミニウム板を電解研磨処理するか、または、酸、またはアルカリ水溶液中で該アルミニウム板を化学的なエッチング処理し、(f) 次いで、該アルミニウム板を陽極酸化して陽極酸化皮膜を形成させる、ことを特徴とする平版印刷版用支持体の製造方法である。

【0012】本発明の第4の態様は、連続して走行するアルミニウム板の表面を順に(a) 毛径が0.2〜0.9mmの回転するナイロンブラシロールとアルミニウム板表面に供給されるスラリー液で機械的に粗面化し、

(b) アルカリ水溶液中でアルミニウム板の溶解量が1g/m²以上30g/m²以下となるようにエッチング処理し、またはエッチング処理しないで、(c) 酸性水溶液中でデスマット処理し、またはデスマット処理しないで、(d) 酸性水溶液中で、電流がゼロからピーク値に達する時間が1〜3msec、かつ周波数50〜70Hzの台形波交流を用いて電気化学的粗面化処理し、

(e) アルカリ水溶液中でアルミニウムの溶解量が0.1g/m²以上3g/m²以下となるようにエッチング処理し、(f) 酸性水溶液中でデスマット処理し、

(g) 陽極酸化処理して陽極酸化被膜を形成させることを特徴とする平版印刷版用支持体の製造方法である。

【0013】また、本発明においては、上記各態様において、前記スラリー液が珪砂または水酸化アルミニウムのスラリー液を用いることが有利である。また、本発明の第5態様は、交流を用いた電気化学的な粗面化に用いる電流の周波数が50〜70Hzであり、電流が0〜ピーク値に達する時間が1〜3msecの台形波交流であり、なおかつ、交流を用いた電気化学的な粗面化に用いる装置が、ラジアル型電解槽を用いた液体給電による金属ウェブの連続電解処理装置であり、整流素子またはスイッチング素子を介して電流値の一部を、主電極とは別の槽に設けた補助アノード電極に直流電流として分流さ

せることにより、主電極に対向するアルミニウム板表面上で作用するアノード電流にあずかる電流値とカソード反応にあずかる電流値との比を制御するように構成されていることを特徴とする上記各平版印刷版用支持体の製造方法に用いられる電気化学的粗面化装置である。

【0014】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。本発明において、アルミニウム板の表面が粗面化によって起伏を有する平版印刷版用支持体で、この起伏が平均ピッチ5μm以上30μm以下の大波と、平均直径0.1μm以上3μm以下のハニカムビットによる中波が重畳された砂目であることは、大波の起伏が5μmよりも小さいピッチである、と、平版印刷版としたときの表面の光沢が目立つようになり検版性が悪くなる。大波の起伏が30μmよりも大きいピッチであると、印刷枚数が減少する傾向がある。大波の起伏の上には平均直径0.1μm以上3μm以下のハニカムビット、好ましくは、平均直径0.5μm以上1μm以下のものが全面にわたって均一に生成している。ビット径が0.1μmより小さいか、3μmより大きいとブランケットの汚れ性能が悪くなる。前記ビット密度は1×10³から1×10⁸個/mm²のビットが全面にわたって均一に生成していることが好ましい。ハニカムビットが全面に均一に生成していないと金インキ等の特殊インキでの汚れ性能が悪くなる。最適なビット個数およびハニカムビットを生成するための電流量は、ハニカムビット径によって異なるが、それぞれ最適値を求めることができる。

【0015】電気化学的な粗面化のあとの特開昭56-47041号公報に記載されているように、アルカリ水溶液中で化学的にエッチングすることで、電気化学的な粗面化で生成したスマット成分とハニカムビットの角の部分溶解し、汚れ性能が良好な印刷版を得ることができる。

【0016】本発明で測定に使用した原子間力顕微鏡(Atomic Force Microscope:AFM)は、セイコー電子工業(株)製SP13700で、測定は1cm角の大きさに切り取ったアルミニウム板試料ピエゾスキャナー上の水平な試料台にセットし、カンチレバーを試料表面にアプローチし、原子間力が働く領域に達したところで、XY方向にスキャンし、その際、試料の凹凸をZ方向のピエゾの変位でとらえた。ピエゾスキャナーはXY150μm、Z10μm、走査可能なものを使用した。カンチレバーはNANOPROBE社製SI-DF20で共振周波数120〜150kHz、バネ定数12〜20N/mのもので、DFMモード(Dynamic Force Mode)で測定した。また、得られた3次元データを最小二乗近似することにより試料のわずかの傾きを補正し基準面を求めた。

【0017】大波の起伏、平均表面粗さおよび傾斜度計測の際は、測定領域120μm角を4視野、すなわち、

240 μ m角の測定を行った。XY方向の分解能は1.9 μ m、Z方向の分解能は1nm、スキャン速度は60 μ m/secであった。大波の起伏のピッチは三次元データを周波数分析することにより算出した。平均粗さは、JIS B0601-94で定義されている中心線平均粗さRaを三次元に拡張したものである。表面傾斜度は、三次元データより隣り合う3点を抽出し、その3点で形成する微小三角形と基準面とのなす角を全データについて算出し、傾斜度分布曲線を求め、これより傾斜度30度以上の割合を出した。

【0018】中波のビット径の計測は、測定領域25 μ m角を4視野、すなわち、50 μ m角の測定を行い、XY方向の分解能は0.1 μ m、Z方向の分解能は1nm、スキャン速度は25 μ m/secで、ビットのエッジより径を求めた。

【0019】本発明において好ましいAFMによる測定で求めた平均表面粗さは0.35~1.0 μ m、さらに好ましくは0.35~0.8 μ mである。0.35 μ mよりも小さいと網転非画像部で汚れやすくなり、1.0 μ mよりも大きいとブランケット上で非画像部が汚れやすくなる。

【0020】本発明においてAFMによる計測で求めた表面傾斜度分布の傾斜度が30度以上の割合は、好ましくは5%以上40%以下であり、さらに好ましくは5%以上30%以下である。5%よりも小さいと網点非画像部で汚れやすくなり、40%よりも大きいとブランケット上で非画像部が汚れやすくなる。

【0021】なお、本発明の平版印刷版用アルミニウム支持体は、常法に従い、感光層または、中間層及び感光層を塗布・乾燥することによって印刷性能が優れた感光性平版印刷版(PS版)となる。感光層の上には常法に従い、マット層等を設けてもよい。また、現像時のアルミニウムの溶け出しを防ぐ目的で裏面にバックコート層を設けてもよい。さらに、本発明は、アルミニウム支持体の片面のみでなく両面を処理したPS版の製造にも適用できる。

【0022】また、本発明は、以下に本発明の平版印刷版用アルミニウム支持体の粗面化のみならず、あらゆるアルミニウム板の粗面化にも応用することができる。以下に本発明の平版印刷版用アルミニウム支持体の製造方法について詳しく説明する。本発明に使用されるアルミニウム板は、純アルミニウム板、アルミニウムを主成分とし、微量の異元素を含む合金板、又はアルミニウムがラミネートもしくは蒸着されたプラスチックフィルムの中から選ばれる。

【0023】該アルミニウム合金に含まれる異元素には、ケイ素、鉄、マンガン、銅、マグネシウム、クロム、亜鉛、ビスマス、ニッケル、チタン、バナジウムなどがある。通常は、アルミニウムハンドブック第4版(1990、軽金属協会発行)に記載の従来公知の素

材、例えば、JIS A 1050材、JIS A 1100材、JIS A 3103材、JIS A 3004材、JIS A 3005材または引張り強度を増す目的でこれらに0.1wt%以上のマグネシウムを添加した合金を用いることができる。

【0024】上記アルミニウム板は、通常の半連続鋳造法(DC法)によるアルミニウム板の他、連続鋳造圧延法により製造されたものでもよい。連続鋳造圧延の方法としては双ロール法、ベルトキャスター法、ブロックキャスター法などを用いることができる。合金中の異元素の含有量は10重量%以下である。

【0025】本発明に用いられるアルミニウム板の厚みは、およそ0.1mm~0.6mm程度である。

【0026】実施態様1

(1-1)酸性水溶液中でアルミニウム板の電解研磨処理、または、酸またはアルカリ水溶液中でアルミニウム板の化学的なエッチング処理

アルミニウム板にある圧延油、自然酸化皮膜、汚れなどを除去し、電気化学的な粗面化が均一に行われる目的で上記の処理を行う。処理によるアルミニウム板の溶解量は1~30g/m²溶解することが好ましく、1.5~20g/m²溶解することがより好ましい。

(1-1-1)酸性水溶液中でアルミニウム板の電解研磨処理

(なお、電解研磨処理の材質別による処方例は、間宮富士雄著;「洗浄設計」、No.21、65~72頁(1984)に記載されている。)

公知の電解研磨に用いる水溶液が使用できる。好ましくは、硫酸またはリン酸を主体とする水溶液であり、特に好ましくは、リン酸を主体とする水溶液である。

【0027】リン酸20~90重量%(好ましくは40~80重量%)、液温10~90℃(好ましくは50~80℃)、電流密度1~100A/dm²(好ましくは5~80A/dm²)、電解時間は1~180秒の範囲から選択できる。リン酸水溶液中に、硫酸、クロム酸、過酸化水素、クエン酸、フッ化水素酸、無水フタル酸などを1~50重量%添加してもよい。また、アルミニウムはもちろんアルミニウム中に合金成分を0~10重量%含有していてもよい。

【0028】電流は、直流、パルス直流、または交流を用いることが可能であるが、連続直流が好ましい。電解処理装置はフラット型槽、ラジアル型槽など公知の電解処理の用いられているものを使用することができる。流速はアルミニウム板に対して、パラレルフロー、カウンターフローのどちらでもよく、0.01~10000cm/分の範囲から選定される。

【0029】アルミニウム板と電極との距離は0.3~10cmが好ましく、0.8~2cmが特に好ましい。給電方法はコンダクタロールを用いた直接給電方式を用いてもよいし、コンダクタロールを用いない間接給電方

式（液給電方式）をもちいてもよい。使用する電極材質、構造は電解処理に使われている公知のものが使用可能であるが、陰極材質はカーボン、陽極材質はフェライト、酸化イリジウムまたは白金が好ましい。

【0030】なお、アルミニウム板の処理面は上面でも下面でも両面でもよい。

（1-1-2）酸またはアルカリ水溶液中でアルミニウム板を化学的なエッチング処理

かかるエッチング方法の詳細のつては米国3,834,398号に記載されており、これらの公知の手段を用いることができる。

【0031】酸性水溶液に用いることの出来る酸またはアルカリとしては特開昭57-16918号公報などに記載されているものを単独または組合せて用いることが出来る。液温は40～90℃で、1～120秒間処理することが好ましい。酸性水溶液の濃度は0.5～25重量%が好ましく、さらに酸性水溶液中に溶解しているアルミニウムは0.5～5重量%が好ましい。

【0032】アルカリ水溶液の濃度は5～30重量%が好ましく、さらにアルカリ水溶液に溶解しているアルミニウムは1～30重量%が好ましい。エッチング処理が終了した後は、処理液を次工程に持ち込まないためにニップローラーによる液切りとスプレーによる水洗を行うことが好ましい。化学的エッチングを、塩基の水溶液を用いて行なった場合には、一般にアルミニウムの表面にスマットが生成するので、この場合には、磷酸、硝酸、硫酸、クロム酸またはこれらの内の2以上の酸を含む混酸で処理する。

【0033】さらに、酸性水溶液中にはアルミニウムが0～5重量%溶解していてもよい。液温は常温から70℃で実施され、処理時間は1～30秒が好ましい。デスマット処理が終了した後は、処理液を次工程に持ち込まないために、ニップローラーによる液切りとスプレーによる水洗を行うことが好ましい。また、電気化学的な粗面化処理で用いる電解液のオーバーフロー廃液を使用することができる。電気化学的な粗面化処理で用いる電解液のオーバーフロー廃液を使用するときは、デスマット処理後の水洗処理は省略してもよいが、アルミニウム板が乾いてデスマット液中の成分が析出しないように注意する必要がある。

（1-2）塩酸または硝酸水溶液中で直流または交流を用いた電気化学的な粗面化処理

塩酸または硝酸水溶液中で直流または交流を用いた電気化学的な粗面化処理は、平均直径約0.1～20μmのハニカムビットをアルミニウム表面に30～100%の面積率で生成し、原子間力顕微鏡で測定したアルミニウム板表面粗さ0.35～1.0μmとする目的で行う。この粗面化処理は、印刷版の非画像部の汚れにくさと耐刷力を向上する作用がある。

（1-2-1）直流を用いた電気化学的な粗面化

塩酸または硝酸を主体とする水溶液は、通常の交流を用いた電気化学的な粗面化処理に用いるものを使用でき、

1～100g/リットルの塩酸または硝酸水溶液に、硝酸アルミニウム、硝酸ナトリウム、硝酸アンモニウム等の塩酸イオンを有する塩酸または硝酸化合物の1つ以上を1g/リットル～飽和まで添加して使用することができる。また、塩酸または硝酸を主体とする水溶液中には、鉄、銅、マンガン、チタン、マグネシウム、シリカ等のアルミニウム合金中に含まれる金属が溶解していてもよい。好ましくは、塩酸または硝酸0.5～2重量%水溶液中にアルミニウムイオンが3～50g/リットルとなるように塩化アルミニウム、硝酸アルミニウムを添加した液を用いることが好ましい。温度は10～60℃が好ましく、25～50℃がより好ましい。

【0034】直流を用いた電気化学的な粗面化に用いる処理装置は公知の直流を用いたものを使用することができるが、特開平1-141094号公報に記載されているように、一対または2対以上の陽極と陰極を交互に並べた装置を用いることが好ましい。公知の装置の一例としては、特開平1-141094号公報、特願平6-205657号明細書、特開昭61-19115号公報、特公昭57-44760号公報等に記載されている。

【0035】電解処理が終了した後は、処理液を次工程に持ち込まないために、ニップローラーによる液切りとスプレーによる水洗を行うことが好ましい。電気化学的な粗面化に使用する直流は、リップル率が20%以下の直流を用いることが好ましい。電流密度は、10～200A/dm²が好ましく、アルミニウム板が陽極時の電気量は10～1000C/dm²が好ましい。

【0036】陽極はフェライト、酸化イリジウム、白金、白金をチタン、ニオブ、ジルコニウムなどのバルブ金属にクラッドまたはメッキしたものなど公知の酸素発生用電極から選定して用いることが出来る。陰極は、カーボン、白金、チタン、ニオブ、ジルコニウム、ステンレスや燃料電池用陰極に用いる電極から選択して用いることが出来る。

（1-2-2）交流を用いた電気化学的な粗面化

塩酸または硝酸を主体とする水溶液は、通常の交流を用いた電気化学的な粗面化処理に用いるものを使用でき、

1～100g/リットルの塩酸または硝酸水溶液に、硝酸アルミニウム、硝酸ナトリウム、硝酸アンモニウム等の硝酸イオン、塩化アルミニウム、塩化ナトリウム、塩化アンモニウム等の塩酸イオンを有する塩酸または硝酸化合物の少なくとも1つを1g/リットル～飽和まで添加して使用することができる。また塩酸または硝酸を主体とする水溶液には、鉄、銅、マンガン、ニッケル、チタン、マグネシウム、シリカ等のアルミニウム合金中に含まれる金属が溶解していてもよい。好ましくは、塩酸または硝酸0.5～2重量%水溶液にアルミニウムイオンが3～50g/リットルとなるように、塩化アルミニウム

ム、硝酸アルミニウム等を添加した液を用いることが好ましい。温度は10～60℃が好ましく、20～50℃がより好ましい。

【0037】硝酸を主体として水溶液中での電気化学的な粗面化では平均直径0.5～3μmのビットが $1 \times 10^5 \sim 6 \times 10^5$ 個/mm²の割合でビットが生成していることが好ましい。但し、電氣量を比較的多くしたときは、電解反応が集中し、3μmを越えるハニカムビットも生成する。塩酸を主体とする水溶液中の電気化学的な粗面化ではクレター状の大きなうねりに重畳して平均直径0.1～0.4μmのハニカムビットが全面の均一に生成する。

【0038】電気化学的な粗面化に用いる交流電源波は、サイン波、矩形波、台形波、三角波などが用いられ、矩形波または台形波が好ましく、台形波が特に好ましい。本発明の電気化学的な粗面化に用いる台形波は、図2に示したものをいう。電流が0～ピークに達するまでの時間(TP)は1～3msecが好ましい。1msecよりも小さいとアルミニウム板の進行方向と垂直に発生するチャタマークという処理ムラが発生しやすい。TPが3msecよりも大きいと電気化学的な粗面化に用いる電解液中のアンモニウムイオンなどに代表される硝酸液中での電解処理で、自然発生的に増加する微量成分の影響を受けやすくなり、均一な砂目立てがおこなわれにくくなる。その結果、汚れ性能が低下する傾向にある。

【0039】台形波交流のduty比は1:2～2:1のものが使用可能であるが、特開平5-195300公報に記載のようにアルミニウムにコンダクタロールを用いない間接給電方式においてはduty比1:1のものが好ましい。台形波交流の周波数は0.1～120Hzのものをを用いることが可能であるが、50～70Hzが設備上好ましい。50Hzよりも低いと主極のカーボン電極が溶解しやすくなり、70Hzよりも大きいと電源回路上のインダクタンス成分の影響を受けやすくなり、電源コストが高くなる。

【0040】但し、Cuが0.1wt%よりも多く含まれるアルミニウム合金を用いるときには周波数0.1～10Hzの交流を用いることが好ましい。電流密度は電流波形のピーク値で10～200A/dm²が好ましい。本発明で交流を用いた電気化学的な粗面化に用いる電解槽は、縦型、フラット型、ラジアル型など公知の表面処理に用いる電解槽が使用可能であるが、特開平5-195300号公報に記載のようなラジアル型電解槽がとくに好ましい。電解槽内を通過する電解液はアルミニウムウェブの進行とパラレルでもカウンターでもよい。

【0041】電解槽には1個以上の交流電源が接続することができる。主極に対向するアルミニウム板に加わる交流の陽極と陰極の電流比をコントロールし、均一な砂目立てを行うことと、主極のカーボンの溶解を目的で、

図3に示したように補助陽極を設け、交流電流の一部を分流させることが好ましい。整流素子またはスイッチング素子を介して電流値の一部を2つの主電極とは別の槽に設けた補助陽極に直流電流として分流させることにより、主極に対向するアルミニウム板上で作用するアノード反応にあずかる電流値と、カソード反応にあずかる電流値との比を制御できる。主極に対向するアルミニウム板上で、陽極反応と陰極反応にあずかる電氣量の比(陰極時電氣量/陽極時電氣量)は0.3～0.95が好ましい。

(1-3) 酸性水溶液中でアルミニウム板を電解研磨処理、または、酸またはアルカリ水溶液中でアルミニウム板を化学的なエッチング処理

直流または交流を用いた電気化学的な粗面化で生成した、水酸化アルミニウムを主体とするスマット成分の除去、生成したビットのエッジ部分を滑らかにし、印刷版としたときの汚れを良好化させる目的で行う。

【0042】アルミニウム板の溶解量は0.1～3g/m²が好ましい。処理条件等については実施態様1-1に記載の範囲から選択する。

(1-4) 陽極酸化処理

アルミニウム板の表面の耐摩耗性を高めるために陽極酸化処理が施される。アルミニウム板の陽極酸化処理に用いられる電解質としては多孔質酸化皮膜を形成するものならば、いかなるものでも使用することができる。一般には硫酸、リン酸、シュウ酸、クロム酸、またはそれらの混合液が用いられる。それらの電解質の濃度は電解質の種類によって適宜決められる。陽極酸化の処理条件は用いる電解質によって変わるので一概に特定し得ないが、一般的には電解質の濃度が1～80wt%、液温は5～70℃、電流密度1～60A/dm²、電圧1～100V、電解時間10秒～300秒の範囲にあれば適当である。

【0043】硫酸法は通常直流電流で処理がおこなわれるが、交流を用いることも可能である。陽極酸化皮膜の量は1～10g/m²の範囲が適当である。1g/m²よりも少ないと耐刷性が不十分であったり、平版印刷版の非画像部に傷が付きやすくなって、同時にキズの部分にインキが付着する、いわゆるキズ汚れが生じやすくなる。

【0044】実施態様2

(2-1) 第1番目のリン酸を主体とする水溶液中でアルミニウム板を電解研磨処理、または、酸またはアルカリ水溶液中でアルミニウム板を化学的なエッチング処理処理条件等は実施態様1-1に記載の範囲から選択する。

(2-2) 塩酸または硝酸水溶液中で直流または交流を用いた電気化学的な粗面化処理

原子間力顕微鏡で測定したアルミニウム板表面を、平均表面粗さ0.35～1.0μmとする目的でおこなう。

【0045】処理条件等は実施態様1-2に記載の範囲

から選択する。印刷版の非画像部の汚れにくさと耐刷力を向上する目的で行われる。

(2-3) 酸性水溶液中でアルミニウム板を電解研磨処理、または、酸またはアルカリ水溶液中でアルミニウム板を化学的なエッチング処理

2-1の電気化学的な粗面化で生成したスマットと、ビットのエッジ部分またはビットが生成していないプラトーな部分の溶解をおこなう、滑らかな凹凸を持つ表面を得る目的でおこなう。印刷版の非画像部の汚れにくさと耐刷力を向上する作用がある。

【0046】処理条件等は実施態様1-1と同様である。

(2-4) 塩酸または硝酸を主体とする水溶液中で交流を用いて10~1000C/dm²の電流量で電気化学的に粗面化処理

平均直径0.1~0.4μmまたは0.5~3μmのハニカムビットがアルミニウム表面に生成している部分の割合が走査型電子顕微鏡で観察し、写真で撮影した視野の中に30~100%の面積率で生成させる。印刷版の非画像部の汚れにくさと耐刷力を向上する目的で行われ

る。

(2-5) 酸性水溶液中でアルミニウム板を電解研磨処理、または、酸またはアルカリ水溶液中でアルミニウム板を化学的なエッチング処理

実施態様1-3同様である。

(2-6) 陽極酸化処理

実施態様1-4同様である。

【0047】第1段目の電解研磨処理の前に、毛径が0.2~0.9mmの回転するナイロンブラシロールと、アルミニウム板表面に供給されるスラリー液で機械的に粗面化処理

原子間力顕微鏡で測定したアルミニウム板表面を、平均表面粗さ0.35~1.0μmとする目的で、特開平6-135175号公報、特公昭50-40047号公報に記載されている機械的な粗面化処理をおこなう。第1段目の電解研磨処理の前に行うことが好ましい。毛径が0.2~0.9mmの回転するナイロンブラシロールと、アルミニウム板表面に供給されるスラリー液で機械的に粗面化処理することが有利である。もちろんスラリー液を吹き付ける方式、ワイヤーブラシを用いた方式、凹凸を付けた圧延ロールの表面形状をアルミニウム板に転写する方式などを用いても良い。研磨剤としては公知の物が使用できるが、珪砂、石英、水酸化アルミニウムまたはこれらの混合物が好ましい。

【0048】機械的な粗面化処理の次に行う実施態様1-1、2-1に記載の酸性水溶液中でアルミニウム板を電解研磨処理、または、酸またはアルカリ水溶液中でアルミニウム板を化学的なエッチング処理は、機械的な粗面化によって生成した凹凸のエッジ部分を溶解し、滑らかなうねりを持つ表面を得、汚れ性能がよい印刷版を得

る目的でおこなう。このときのアルミニウム板の溶解量は1~30g/m²が好ましい。

陽極酸化皮膜を形成した後の親水化処理

陽極酸化処理が施された後、アルミニウム表面は必要により親水化処理が施される。本発明に使用される親水化処理としては、米国特許第2714066号、第3181461号、第3280734号及び第3902734号各明細書に開示されているようなアルカリ金属シリケート（例えば珪酸ナトリウム水溶液）法がある。この方法においては、支持体が珪酸ナトリウム水溶液中で浸漬されるか、また電解処理される。他に特公昭36-22063号公報に開示されているフッ化ジルコン酸カリウム、および、米国特許第3276868、第4153461号および第4689272号各明細書に開示されているようなポリビニルホスホン酸で処理する方法などが用いられる。

【0049】また、砂目立て処理及び陽極酸化処理後、封孔処理を施したものも好ましい。かかる封孔処理は熱水および無機塩または有機塩を含む熱水溶液への浸漬ならびに水蒸気浴によっておこなわれる。

その他

このようにして得られた平板印刷版用支持体の上には、従来より知られている感光層を設けて、感光性平板印刷版を得ることができ、これを製版処理して得た平板印刷版は優れた性能を有している。この感光層中に用いられる感光性物質は特に限定されるものではなく、通常、感光性平板印刷版に用いられているものを使用できる。例えば特開平6-135175号公報に記載のような各種のものを使用することが出来る。

【0050】アルミニウム板は感光層を塗布する前に必要に応じて有機下塗層（中間層）が設けられる。この下塗層に設けられる有機下塗層としては従来より知られているものを用いることができ、例えば特開平6-135175号公報に記載のものを用いることができる。感光層はネガ型でもポジ型でもよい。本発明で感光層を塗布する前のアルミニウム支持体は、JIS Z9741-1983で規定している85度光沢度が30以下である。また、走査型電子顕微鏡で観察したときに平均ビット径が0.1~0.4μmまたは0.5~3μmのハニカムビットが生成している部分が全表面積に占める割合が30~100%である。また、原子間力顕微鏡で測定したアルミニウム板表面の平均表面粗さ0.35~1.0μmであり、原子間力顕微鏡による計測で求めた表面傾斜度分布の、傾斜度が30度以上の割合が5%以上40%以下である。

【0051】本発明に於いて、感光層を塗布する前のアルミニウム支持体は、JIS Z9741-1983で規定している85度光沢度が30以上だと印刷機上の湿し水の量が見にくくなる。走査型電子顕微鏡で観察したときに平均ビット径が0.1~0.4μmまたは0.5~3μmのハニ

カムビットが生成している部分が前表面積に占める割合が30%未満だと印刷版としたときの画質が悪くなり、校正作業がしにくくなる。

【0052】原子間力顕微鏡で測定したアルミニウム板表面の平均裏面粗さが0.35 μ m未満だと網点非画像部で汚れやすくなり、1.0 μ mよりも大きいとブランケット状で非画像部が汚れやすくなる。原子間力顕微鏡による計測で求めた表面傾斜度分布の、傾斜度が30度以上の割合が5%未満だと、網点非画像部で汚れやすくなり、40%よりも大きいとブランケット上で非画像部が汚れやすくなる。

実施態様3

まず、アルミニウム板をブラシングレイニングするに先立ち、所望により、表面の圧延油を除去するための脱脂処理、例えば界面活性剤、有機溶剤またはアルカリ性水溶液などによる脱脂処理が行なわれる。但し、圧延油の付着が少ない場合は脱脂処理は省略することが出来る。引き続いて、1種類または毛径が異なる少なくとも2種類のブラシを用いて、研磨スラリー液をアルミニウム板表面に供給しながら、ブラシングレイニングを行う。該ブラシングレイニングにおいて初めに用いるブラシを第1ブラシと呼び、最終に用いるブラシを第2ブラシと呼ぶ。該グレイニング時、図1に示すように、アルミニウム板1を挟んでローラ状ブラシ2及び4と、それぞれ二本の支持ローラ5、6及び7、8を配置する。二本の支持ローラ5、6及び7、8は互の外面の最短距離がローラ状ブラシ2及び4の外径よりそれぞれ小なるように配置され、アルミニウム板1がローラ状ブラシ2及び4により加圧され、2本の支持ローラ5、6及び7、8の間に押し入れられる様な状態でアルミニウム板を一定速度で搬送し且つ研磨スラリー液3をアルミニウム板上に供給してローラ状ブラシを回転させることにより表面を研磨することが好ましい。

【0053】本発明に用いられるブラシは、ローラ状の台部にナイロン、ポリプロピレン、動物毛、あるいは、スチールワイヤ等のブラシ材を均一な毛長及び植毛分布をもって植え込んだもの、台部に小穴を開けブラシ毛束を植え込んだもの、又、チャンネルローラ型のものなどが好ましく用いられる。その中でも好ましい材料はナイロンであり、好ましい植毛後の毛長は10~200mmである。なおブラシローラに植え込む際の植毛密度は1cm² 当り30~1000本が好ましく、さらに好ましくは50~300本である。

【0054】該ブラシの好ましい毛径は、0.24mmから0.83mmであり、更に好ましくは0.295mmから0.72mmである。毛の断面形状は円が好ましい。毛径が0.24mmよりも小さいとシャドウ部での汚れ性能が悪くなり、0.83mmよりも大きいとブランケット上の汚れ性能が悪くなる。毛の材質はナイロンが好ましく、ナイロン6、ナイロン6・6、ナイロン6

・10などが用いられるが、引っ張り強さ、耐摩耗性、吸水による寸法安定性、曲げ強さ、耐熱性、回復性などでナイロン6・10が最も好ましい。

【0055】ブラシの本数は、好ましくは1本以上10本以下であり、更に好ましくは1本以上6本以下である。ブラシローラは特開平6-135175号公報に記載のように毛径の異なるブラシローラを組み合わせてもよい。

【0056】次にブラシローラの回転は好ましくは100rpmから500rpmで任意に選ばれる。支持ローラはゴムあるいは金属面を有し真直度のよく保たれたものが用いられる。ブラシローラの回転方向は図1に示すようにアルミニウム板の搬送方向に順転に行うのが好ましいが、ブラシローラが多数本の場合は一部のブラシローラを逆転としてもよい。

【0057】本発明において、上記太いブラシで粗面化した後、細いブラシで処理することにより、親水性、保水性及び密着性のすべてをかねそなえた支持体が得られて好ましい。その場合、湿し水が少ない場合のシャドウ部のつぶれがないため水幅が広く、地汚れが発生しにくく、さらに感光層との密着劣化がないことである。しかも本発明においては、そのメカニズムは明確ではないが印刷時のドットゲインの減少効果も見らる。本発明に用いられる研磨スラリー液は、珪砂、水酸化アルミニウム、アルミナ粉、火山灰、カーボランダム、金剛砂等の平均粒径15~35 μ の研磨剤を、好ましくは10重量%から70重量%の範囲で水に分散させたものが好ましい。なお、本発明の方法により得られる支持体の中心線平均粗さ(Ra)は0.35~1.0 μ 、原子間力顕微鏡(AFM)による測定となる様に処理されることが好ましい。

【0058】このようにアルミニウム板をブラシングレイニングした後、次いで、アルミニウム板の表面を化学的にエッチングしておくことが好ましい。この化学的エッチング処理は、ブラシングレイニング処理されたアルミニウム板の表面に食い込んだ研磨剤、アルミニウム屑などを取り除く作用を有し、その後施される電気化学的な粗面化をより均一に、しかも効果的に達成させることができる。

【0059】かかる化学的エッチング方法の詳細は、米国特許第3,834,398号明細書に記載されている。より具体的に説明すると、アルミニウムを溶解し得る溶液、より具体的には酸または塩基の水溶液へ浸漬する方法である。上記の酸としては、例えば硫酸、過硫酸、弗酸、磷酸、硝酸、塩酸などが含まれ、上記の塩基としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、第三磷酸ナトリウム、第三磷酸カリウム、アルミン酸ナトリウム、メタ珪酸ナトリウム、炭酸ナトリウムなどが含まれる。これらの内でも特に後者の塩基の水溶液を使用する方がエッチング速度が早いのでより好ましい。化学的エッチン

グは、これ等の酸またはアルカリの0.05~4.0重量%水溶液を用い、40℃~100℃の液温において5~300秒処理するのが好ましい。

【0060】アルミニウム板の化学的なエッチング量としては1~30g/m²が好ましく、とくに4~30g/m²が好ましい。このエッチング量はブラシグレインの際の研磨剤の種類および使用するブラシの毛径、回転数、回転方向、ブラシの押し込み力（ブラシをアルミニウム板に押さえつけたときのブラシの回転駆動モータの消費電力に比例する）や、これらの組み合わせによって最適値をもつ。

【0061】研磨剤は珪砂および水酸化アルミニウムがとくに好ましい。水酸化アルミニウムのように角が丸い研磨剤を用いたときは、珪砂を研磨剤に用いたときに比べ機械的な粗面化後のエッチング量は低くても良好な印刷版が得られる。水酸化アルミニウムの研磨剤は晶折法によって得ることができ、アルミニウム板の表面処理に用いた廃液からつくると、処理液のクロースト化ができコスト的にも環境保全の上でも好ましい。

【0062】ブラシの押し込み力は、回転駆動モータの消費電力が2.5~15kw、更に4~10kwが好ましい。

【0063】上記化学的エッチングを、塩基の水溶液を用いて行なった場合には、一般にアルミニウムの表面にスマットが生成するので、この場合には、磷酸、硝酸、硫酸、クロム酸またはこれらの内の2以上の酸を含む混酸で処理する。所謂デスマット処理を施すことが好ましい。デスマット時間は1~30秒が好ましい。液温は常温~70℃で実施される。

【0064】この電気化学的な粗面化処理の前のデスマット処理は省略することもできる。また、電気化学的な粗面化処理で用いる電解液のオーバーフロー廃液を使用することもできる。電気化学的な粗面化処理で用いる電解液のオーバーフロー廃液を使用するときは、デスマット処理の後の水洗工程は省略してもよいが、アルミニウム板が乾いてデスマット液中の成分が析出しないように濡れたままの状態ハンドリングする必要がある。

【0065】引き続き、アルミニウム表面を電気化学的に粗面化処理する。電気化学的な粗面化法としては塩酸または硝酸電解液中で交流により行う方法を用いる。また、特開昭54-63902号公報に開示されているように両者を組み合わせた方法も利用することが出来る。塩酸、または硝酸の濃度は0.01~3重量%の範囲で使用するが好ましく、0.05~2.5重量%であれば更に好ましい。

【0066】また、この電解液には必要に応じて硝酸塩、塩化物、モノアミン類、ジアミン類、アルデヒド類、リン酸、クロム酸、ホウ酸、シュウ酸アルミニウム塩等の腐食抑制剤（または安定化剤）、砂目の均一化剤などを加えることが出来る。また電解液中には、適当量

(1~10g/l)のアルミニウムイオンを含んでいてもよい。電解液の温度は通常10~60℃で処理される。

【0067】次に塩酸、硝酸等の酸性電解液中において、10~200A/dm²の陽極時電流密度、10~1000クーロン/dm²の陽極時電流量で交流電解粗面化する。このとき使用する電流は、特に正負の極性を交互に交換させて得られる波形の交番波形電流であることが好ましい。

【0068】また本発明で使用する交番波形電流としては、正弦法の単相及び三相交流の他、台形波、矩形波の交流も使用することができ、このような電解粗面化方法は米国特許第4,087,341号明細書に詳細な記載されている。アルミニウム板の陽極時電流量Q_aと陰極時電流量Q_cとの比Q_c/Q_aを調整することによって、平均直径0.1~0.4μmまたは0.5~3.0μmのビット1×10⁵~1×10⁶個の密度で生成させることができる。Q_c/Q_aは0.3~0.95が好ましい。

【0069】本発明の電気化学的な粗面化に用いる台形波は、図2に示したものをいう。電流が0~ピークに達するまでの時間(TP)は1~3msecが好ましい。1msecよりも小さいとアルミニウム板の進行方向と垂直に発生するチャタマークという処理ムラが発生しやすい。TPが3msecよりも大きいと電気化学的な粗面化に用いる電解液中のアンモニウムイオンなどに代表される硝酸液中での電解処理で、自然発生的に増加する微量成分の影響を受けやすくなり、均一な砂目立てがおこなわれにくくなる。その結果、汚れ性能が低下する傾向にある。

【0070】台形波交流のduty比は1:2から2:1のものが使用可能であるが、特開平5-195300公報に記載のようにアルミニウムにコンダクトロールを用いない間接給電方式においてはduty比1:1のものが好ましい。

【0071】台形波交流の周波数は50~70Hzが好ましい。50Hzよりも低いと主極のカーボン電極が溶解しやすくなり、70Hzよりも大きいと電源回路上のインダクタンス成分の影響を受けやすくなり、電源コストが高くなる。

【0072】上記電解粗面化終了後、アルミニウム板を再度塩基で化学エッチングする。このエッチングは前記の塩基の水溶液へ浸漬する方法と同様であり、前記の水酸化ナトリウム等の塩基が使用される。このエッチング量は0.1~3g/m²の範囲である。エッチング量が0.1g/m²未満の場合には、電解研磨によって得られたビット間突出部を溶解して、角のないなだらかな構造とすることができず、地汚れが発生しやすくなる。一方3g/m²を超える場合は電解研磨によって得られたビットが消失してしまい、保水性等に問題が発生する。

エッチング剤として用いる上記塩基の濃度は0.05～20重量%、温度は40～100℃、処理時間は1～100秒の範囲が好ましい。この塩基による化学エッチングの後、リン酸、硝酸、硫酸、クロム酸等でデスマット処理することが好ましい。

【0073】さらに表面の保水性や耐摩耗性を高めるために陽極酸化処理が施される。アルミニウム板の陽極酸化処理に用いられる電解質としては多孔質酸化皮膜を形成するものならば、いかなるものでも使用することができ、一般には硫酸、リン酸、シュウ酸、クロム酸あるいはそれらの混酸が用いられる。それらの電解質の濃度は電解質の種類によって適宜決められる。陽極酸化の処理条件は用いる電解質により種々変わるので一概に特定し得ないが、一般的には電解質の濃度が1～80重量%溶液、液温は5～70℃、電流密度1～60A/dm²、電圧1～100V、電解時間10秒～5分の範囲にあれば適当である。

【0074】硫酸法は通常直流電流で処理が行われるが、交流を用いることも可能である。硫酸の濃度は5～30%で使用され、20～60℃の温度範囲で5～250秒間電解処理される。この電解液には、アルミニウムイオンが含まれている方が好ましい。さらにこのときの電流密度は1～20A/dm²が好ましい。リン酸法の場合には、5～50%の濃度、30～60℃の温度で、10～300秒間、1～15A/dm²の電流密度で処理される。陽極酸化皮膜の量は1.0g/m²以上が好適であるが、より好ましくは2.0～6.0g/m²の範囲である。

【0075】陽極酸化皮膜が1.0g/m²より少ないと耐擦性が不十分であったり、平版印刷版の非画像部に傷が付き易くなって、印刷時に傷の部分にインキが付着するいわゆる「傷汚れ」が生じ易くなる。

【0076】陽極酸化処理を施された後、アルミニウム表面は必要により親水化処理が施される。本発明に使用される親水化処理としては、米国特許第2,714,066号、第3,181,461号、第3,280,734号および第3,902,734号各明細書に開示されているようなアルカリ金属シリケート（例えば珪酸ナトリウム水溶液）法がある。この方法に於いては、支持体が珪酸ナトリウム水溶液中で浸漬処理されるか、または電解処理される。他に、特公昭36-22063号公報に開示されている弗化ジルコン酸カリウムおよび米国特許第3,276,868号、第4,153,461号および第4,689,272号各明細書に開示されているようなポリビニルホスホン酸で処理する方法などが用いられる。

【0077】また、砂目立て処理及び陽極酸化後、封孔処理を施したものも好ましい。かかる封孔処理は熱水及び無機塩または有機塩を含む熱水溶液への浸漬ならびに水蒸気浴などによって行われる。

【0078】その他

このようにして得られた平版印刷版用支持体の上には、従来より知られている感光層を設けて、感光性平版印刷版を得ることができ、これを製版処理して得た平版印刷版は、優れた性能を有している。この感光層中に用いられる感光性物質は、特に限定されるものでなく、通常、感光性平版印刷版に用いられている。例えば特開平6-135175号公報に記載のような各種のものを使用することができる。

【0079】アルミニウム板は感光層を塗布する前に必要に応じて有機下塗層が設けられる。この下塗層に用いられる有機下塗層としては従来より知られているものを用いることができ、例えば、特開平6-135175号公報に記載のものをを用いることができる。感光層はネガ型でもポジ型でもよい。本発明で感光層を塗布する前のアルミニウム支持体は、JIS Z9741-1983で規定している85度光沢度が30以下である。また、走査型電子顕微鏡で観察したときに平均ビット径が0.1～0.4μmまたは0.5～3μmのハニカムビットが生成している部分が全表面積に占める割合が30～100%である。また、原子間力顕微鏡で測定したアルミニウム板表面を、平均表面粗さ0.35～1.0μmであり、原子間力顕微鏡による計測で求めた表面傾斜度分布の、傾斜度が30度以上の割合が5%以上40%以下である。

【0080】本発明に於いて、感光層を塗布する前のアルミニウム支持体は、JIS Z9741-1983で規定している85度光沢度が30以上だと印刷機上の湿し水の量が見にくくなる。走査型電子顕微鏡で観察したときに平均ビット径が0.1～0.4μmまたは0.5～3μmのハニカムビットが生成している部分が前表面積に占める割合が30%未満だと印刷版としたときの画質が悪くなり、校正作業がしにくくなる。

【0081】原子間力顕微鏡で測定したアルミニウム板表面と、平均表面粗さが0.35μm未満だと網点非画像部で汚れやすくなり、1.0μmよりも大きいとブランケット状で非画像部が汚れやすくなる。原子間力顕微鏡による計測で求めた表面傾斜度分布の、傾斜度が30度以上の割合が5%未満だと、網点非画像部で汚れやすくなり、40%よりも大きいとブランケット上で非画像部が汚れやすくなる。

【0082】本発明で用いる電解槽はラジアル型が好ましい。縦型およびフラット型ではアルミニウムウエブと電極間のクリアランスを一定に維持することが難しく、アルミニウムウエブの幅方向での印刷性能にバラ付きが出る。ラジアル型セルには各電解槽毎に電解電源を1個以上接続することができる。主極に対向するアルミニウム板に加わる交流の陽極と陰極の電流比をコントロールし、均一な砂目立てをおこなうことと、主極のカーボンの溶解を防止する目的で設ける補助陽極は、主極であるカーボン電極が設置されたラジアルセルとは別のセルに

設けることが好ましい。補助陽極には白金、フェライトなどが用いられるが、交流電流が流れる電解槽と同一の槽に設置すると交流電流の回りこみにより、補助陽極に交流成分が流れ、補助陽極の溶解速度が直流のバルス電流が流れているときに比較して著しく短くなる。

【0083】整流素子またはスイッチング素子を介して電流値の一部を2つの主電極とは別の槽に設けた補助陽極に直流電流として分流通することにより、主極に対向するアルミニウム表面上で作用するアノード電流にあずかる電流値とカソード反応にあずかる電流値との比を制御することで電源トランスの偏磁がおきにくくなり、偏磁制御をしなくてするため電源コストが安価になる利点がある。

【0084】本発明において電気化学的な粗面化をおこなう装置を図3に示す。11はアルミニウムウェブであり、12はアルミニウムウェブを支えるラジアルドラムローラである。アルミニウムウェブはカーボン製の主極13a、13bおよびフェライトまたは白金の補助陽極18とクリアランスを一定に保って走行している。クリアランスは通常3〜50mm程度が適当である。主電極と補助陽極の処理長さの比、主極13aと13bの長さの比は求める電解条件によって異なる。主極13aと13bの処理長さの比は1:2から2:1の範囲から選択できるが、できるだけ1:1となるようにすることが好ましい。主極13aまたは13bと補助陽極18の処理長さの比は1:1から1:0.1であることが好ましい。また、チャタマークと呼ばれるアルミニウムウェブの進行方向と垂直に発生する横縞状の処理ムラを抑えるため、特公昭63-16000号公報に記載のように低電流密度処理をおこなう図4に示すソフトスタートゾーンを13a、13bの電極の先頭に設けることが好ましい。主極13はラジアルドラムローラ12に沿ってRをつけることが難しいので特開平5-195300号公報に記載のようにインシュレータと呼ばれる厚さ1〜5mmの絶縁体を挟んで並べることが通例である。

【0085】補助陽極に流す電流は19の整流素子またはスイッチング素子により電源から任意の電流値となるように制御されて分流通する。19の整流素子としてはサイリスタが好ましく、点弧角で補助陽極18に流れる電流を制御することができる。補助陽極に電流を分流通することで主極のカーボン電極の溶解を抑え、電気化学的な粗面化工程での粗面化形状をコントロールすることができる。カーボン電極に流れる電流と、補助陽極に流れる電流の電流の比は0.95:0.05乃至0.7:0.3であることが好ましい。

【0086】液流は、アルミニウムウェブの進行と平行でもカウンターでもよいが、カウンターのほうが、処理ムラの発生は少ない。

【0087】電解処理液14は電解液供給口15内にはいり、ディストリビュータを経てラジアルドラムローラ

12の幅方向全体に均一に分布するようキャビティー内にはいり、スリット16より電解液通路17の中に噴出される。図3の電解装置を図4のように2つ以上並べて使用してもよい。

【0088】補助陽極は図6に示すように大型のものを製作できないため、外径φ20〜30mmの丸型フェライト電極をインシュレータを挟んで並べて使用する。フェライト電極21は長さが900mm程度のものしか製作できないため、図7に示すように別々の電極を両側から突き合わせ、突き合わせ部の配置関係が進行方向で千鳥になるように設置することで突き合わせ部の影響を小さくできる。

【0089】また、図7に示したように2本以上の、長さが100〜900mm程度の円筒状のフェライト20を、両端にネジを切った導電製の金属棒22に通し、両端からナット23などで締め付けることによって長さが1000mm以上の一本のフェライト電極21を製作することができる。導電製の金属棒22はSUS、チタン、銅などを用いることができる。電極と電極の緊き目は公知の液シール材料24を挟むことで電解液の進入を防ぐことができる。硝酸水溶液中では弗素ゴム系のシール材料が特に好ましい。緊き目の長さは2mm以下であることが好ましい。2mmよりも大きくなると、緊き目の影響を受けて処理ムラとなりやすい。液シール材料24は電極の断面形状に合わせてドーナツ状にくり貫いたものを使用する。シールパッキンは1枚だと両側からボルトなどで締め付けたときにねじれやすいので、2枚以上にし、ねじれを吸収できるようにすることが好ましい。導電製金属棒22とフェライト電極21の間には導電性接着剤25（藤倉電線、ドータイトD-753など）を密に充填して用いることが好ましい。導電性接着剤25を用いないと電極内部で電流集中がおこりやすくなり、フェライト電極21が割れやすくなる。

【0090】前記2本以上の、長さが100〜900mm程度の円筒状のフェライト20を、両端にネジを切った導電製の金属棒22に通し、両端からナット23などで締め付けることによって長さが1000mm以上の一本のフェライト電極は、緊き目が被処理材料に与える影響が非常に少なく、平版印刷版用支持体を製造する装置の陽極のみならず、メッキや電解洗浄工程の陽極にも幅広く使用できる。平版印刷版用アルミニウム支持体の粗面化装置では、補助陽極のみならず、特開平1-141094号公報に記載されている酸性水溶液中で、陽極と陰極を交互に配置し、直流電流を加えて電気化学的にアルミニウム板の粗面化をおこなう装置の陽極として使用することもできる。

【0091】

【実施例】

実施例1

厚さ0.3mmの幅1030mmのJIS A 1050アルミニウム

板を用いて連続的に処理をおこなった。

(a) 比重1.12の研磨剤(水酸化アルミニウムまたは珪砂)と水の懸濁液を研磨スラリー液としてアルミニウム板の表面に供給しながら、回転するローラー状ナイロンブラシにより機械的な粗面化をおこなった。ナイロンブラシの材質は6・10ナイロンを使用し、毛長50mm、毛の直径は0.3、0.48、0.72mmであった。ナイロンブラシはφ300mmのステンレス製の筒に穴をあけて密になるように植毛した。回転ブラシは3本使用した。ブラシ下部の2本の支持ローラ(φ200mm)の距離は300mmであった。ブラシローラはブラシを回転させる駆動モータの負荷が、ブラシローラをアルミニウム板に押さえつける前の負荷に対して7kwプラスになるまで押さえつけた。ブラシの回転方向はアルミニウム板の移動方向と同じであった。

(b) アルミニウム板を苛性ソーダ濃度2.6wt%、アルミニウムイオン濃度6.5wt%、液温75℃でスプレーによるエッチング処理をおこない、アルミニウムアルミニウム板を15g/m²溶解した。その後スプレーによる水洗をおこなった。

(c) 液温30℃の硝酸濃度1wt%水溶液(アルミニウムイオンを0.5wt%含む)で、スプレーによるデスマット処理をおこない、その後スプレーで水洗した。前記デスマットに用いた硝酸水溶液は、硝酸水溶液中で交流を用いて電気化学的な粗面化をおこなう工程の廃液を用いた。

(d) 60Hzの交流電圧を用いて連続的に電気化学的な粗面化処理を行った。このときの電解液は、硝酸1wt%水溶液(アルミニウムイオン0.5wt%、アンモニウムイオン0.007wt%含む)、液温20、35、45℃であった。交流電源波形は電流値がゼロからピークに達するまでの時間TPが1、2、3msec、duty比1:1、台形の矩形波交流を用いて、カーボン電極を対極として電気化学的な粗面化処理をおこなった。補助アノードにはフェライトを用いた。使用した電解槽は図に示すものを2個使用した。

【0092】電流密度は電流のピーク値で40、50、60A/dm²、電気量はアルミニウム板が陽極時の電気量の総和で184、230、276C/dm²であった。補助陽極には電源から流れる電流の5%を分流させた。その後、スプレーによる水洗をおこなった。

(e) アルミニウム板を苛性ソーダ濃度5wt%、アルミニウムイオン濃度0.5wt%でスプレーによるエッチング処理をおこない、アルミニウム板を1.1g/m²溶解し、前段の交流を用いて電気化学的な粗面化をおこなったときに生成した水酸化アルミニウムを主体とするスマット成分の除去と、生成したピットのエッジ部分を溶解し、エッジ部分を滑らかにした。その後スプレーで水洗した。

(f) 液温60℃の硫酸濃度2.5wt%水溶液(アルミニウムイオンを0.5wt%含む)で、スプレーによるデスマット処理をおこない、その後スプレーによる水洗を行った。

(g) 液温35℃の硫酸濃度1.5wt%水溶液(アルミニウムイオンを0.5wt%含む)で、直流電圧を用い、電流密度2A/dm²で陽極酸化被膜量が2.4g/m²になるように陽極酸化処理をおこなった。その後スプレーによる水洗をおこなった。

(h) 親水化処理する目的で、珪酸ソーダ2.5wt%、70℃の水溶液に14秒間浸漬し、その後スプレーで水洗し、乾燥した。各処理および水洗の後にはニップローラで液切りをおこなった。

【0093】処理されたアルミニウム板の表面を日本電子製F E S E Mで観察したところ、5~30μmの大きなうねりに、平均直径0.5~3.0μmのハニカムピットが重畳していた。このアルミニウム板に中間層および感光層を塗布、乾燥し、乾燥膜厚2.0g/m²のネガ形PS版を作成した。このPS版を用いて印刷したところ良好な印刷版であった。得られた結果を表1に示した。

【0094】

【表1】

表 1

実験例			1-1	1-2	1-3	1-4	1-5	1-6	1-7(比較例)
(a)	機械的な粗面化	ブラシ毛径	0.48	0.48	0.48	0.72	0.3	0.3	なし
		ブラシ回転数 rpm	200	200	200	200	200	200	なし
		消費電力 kw.	7	7	7	7	7	7	なし
		研磨剤	珪砂	珪砂	水酸化アルミ	珪砂	珪砂	珪砂	なし
(b)	化学的エッチング	溶解量 g/m ²	15	15	15	15	15	15	15
(c)	デスマット	浸漬時間 sec	10	10	10	10	10	10	10
(d)	電気化学的粗面化	電気量 C/dm ²	184	230	230	230	184	276	138
		電流密度 A/dm ²	40	50	50	50	40	60	30
		TP msec	2	2	2	1	3	3	1
		液温 ℃	30	30	30	50	50	35	50
(e)	化学的エッチング	溶解量 g/m ²	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1
(f)	デスマット	浸漬時間 sec	10	10	10	10	10	10	10
(g)	陽極酸化	皮膜量 g/m ²	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4
(h)	親水化処理	浸漬時間 sec	14	14	14	14	14	14	14
特性値	AFM測定	a30 %	12	12	12	13	7	7	4.8
		平均表面粗さ μm	0.6	0.6	0.6	0.8	0.45	0.45	0.3
	85度光沢度		14	14	14	12	28	17	35
	直径0.5-3μmのハンカムビットが生成している面積率%		80	90	85	80	70	90	100
	平均ハンカムビット径		0.5-3	0.5-3	0.5-3	0.5-3	0.5-3	0.5-3	0.5-3
印刷評価	汚れ難さ	網点非画像部	A	A	A	A	A	A	C
		ブランケット上	A	A	A	A	A	A	A
	印刷枚数	万枚	5	5	5	5	4	5	1
	湿し水の見易さ		A	A	A	A	B	A	C
	総合評価		A	A	A	A	A-B	A	C

評価 A:優 B:良 C:可 好ましいレベルはAないしBのレベルである

【0095】実施例2

(h) の珪酸ソーダ水溶液に浸漬しない以外は実施例1-2と全く同じ条件でおこなった。この処理したアルミニウム板に中間層とボジ形感光層を塗布、乾燥してPS版を作成した。このPS版を印刷したところ良好な印刷版であった。

【0096】実施例3

厚さ0.24mm、幅1030mmの、JIS A 3103アルミニウム板に、マグネシウムを0.3wt%添加したアルミニウム板を用いて連続的におこなった。このJISA 3103アルミニウム材はCuの含有量が0.1wt%以下であった。

(a) アルミニウム板を苛性ソーダ濃度26wt%、アルミニウムイオン濃度6.5wt%、液温75℃でスプレーによるエッチング処理をおこない、アルミニウム板を6.0g/m²溶解し、圧延油や自然酸化膜を除去した。その後スプレーによる水洗をおこなった。

(b) 液温30℃の硝酸濃度1wt%水溶液（アルミニウムイオンを0.5wt%含む）で、スプレーによるデスマット処理をおこない、そのスプレーで水洗した。前記デスマットに用いた硝酸水溶液は、硝酸水溶液中で直流を用いて電気化学的な粗面化をおこなう工程の廃液を用いた。

【0097】(c) 直流電圧を用いて連続的に電気化学的な粗面化処理をおこなった。このときの電解液は、硝酸1wt%水溶液（アルミニウムイオン0.5wt%、アンモニウムイオン0.007wt%含む）、液温45℃であった。アノードにはフェライト、カソードにはチタンを

用いた。電解にはリップル率20%以下の直流電圧を用いた。電流密度50A/dm²、アルミニウム板が陽極時の電気量100、200、400、800C/dm²であった。電気量は電流密度を一定としてアルミニウム板に対向する電極長さで調整した。

(d) アルミニウム板を苛性ソーダ濃度26wt%、アルミニウムイオン濃度6.5wt%、液温75℃でスプレーによるエッチング処理をおこない、アルミニウム板を5g/m²溶解し、その後スプレーによる水洗を行った。

(e) 液温30℃の硝酸濃度1wt%水溶液（アルミニウムイオンを0.5wt%含む）で、スプレーによるデスマット処理をおこない、その後スプレーで水洗した。前記デスマットに用いた硝酸水溶液は、硝酸水溶液中で直流を用いて電気化学的な粗面化をおこなう工程の廃液を用いた。

(f) 60Hzの交流電圧を用いて連続的に電気化学的な粗面化処理を行った。このときの電解液は、硝酸1wt%水溶液（アルミニウムイオン0.5wt%、アンモニウムイオン0.007wt%含む）、液温20、35、45℃であった。交流電源波形は電流値がゼロからピークに達するまでの時間TPが1.0msec、duty比1:1、台形の矩形波交流を用いて、カーボン電極を対極として電気化学的な粗面化処理をおこなった。補助アノードにはフェライトを用いた。使用した電解槽は図3に示すものを2個使用した。

【0098】電流密度は電流のピーク値で30、40、50A/dm²、電気量はアルミニウム板が陽極時の電気量の総和で138、184、230C/dm²であった。補助

陽極には電源から流れる電流の5%を分流させた。その後、スプレーによる水洗をおこなった。

(g) アルミニウム板を苛性ソーダ濃度5wt%、アルミニウムイオン濃度0.5wt%でスプレーによるエッチング処理をおこない、アルミニウム板を0.1g/m²溶解し、前段の交流を用いて電気化学的な粗面化をおこなったときに生成した水酸化アルミニウムを主体とするスマット成分の除去と、生成したピットのエッジ部分を溶解し、エッジ部分を滑らかにした。その後スプレーで水洗した。

(h) 液温60℃の硫酸濃度2.5wt%水溶液（アルミニウムイオンを0.5wt%含む）で、スプレーによるデスマット処理をおこない、その後スプレーによる水洗をおこなった。

(i) 液温35℃の硫酸濃度1.5wt%水溶液（アルミニウムイオンを0.5wt%含む）で直流電圧を用い、電流密度2A/dm²で陽極酸化被膜量が2.4g/m²になるよう *

*に陽極酸化処理をおこなった。その後、スプレーによる水洗をおこなった。

(j) 親水化処理する目的で、珪酸ソーダ2.5wt%、70℃の水溶液に14秒間浸漬し、その後スプレーで水洗し、乾燥した。各処理および水洗の後にはニップローラで液切りをおこなった。

【0099】処理されたアルミニウム板の表面を日本電子製FSEMで観察したところ、5~30μmの大きなうねりに、平均直径0.5~3μmのハニカムピットが重畳しており、更にハニカムピットの中に0.1μmの凹凸が生成していた。このアルミニウム板に中間層および感光層を塗布、乾燥し、乾燥膜厚2.0g/m²のネガ形PS版を作成した。このPS版を用いて印刷したところ良好な印刷版であった。得られた結果を表2に示した。

【0100】

【表2】

表 2

実験例			3-1	3-2	3-3	3-4	3-5	3-6
(a)	化学的エッチング	溶解量 g/m ²	6	6	6	6	6	6
(b)	デスマット	浸漬時間 sec	10	10	10	10	10	10
(c)	電気化学的粗面化	電流量 C/dm ²	100	200	400	400	400	800
		電流密度 A/dm ²	50	50	50	50	50	50
		陽極・陰極 対	1	1	1	1	1	1
(d)	化学的エッチング	溶解量 g/m ²	5	5	5	5	5	5
(e)	デスマット	浸漬時間 sec	10	10	10	10	10	10
(f)	電気化学的粗面化	電流量 C/dm ²	184	184	138	184	230	184
		電流密度 A/dm ²	40	40	30	40	50	40
		TP msec	1	1	1	1	1	1
		液温 ℃	45	45	45	45	45	45
(g)	化学的エッチング	溶解量 g/m ²	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
(h)	デスマット	浸漬時間 sec	10	10	10	10	10	10
(i)	陽極酸化	皮膜量 g/m ²	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4
(j)	親水化処理	浸漬時間 sec	14	14	14	14	14	14
物性値	AFM測定	a30 %	28	27	27	27	27	35
		平均表面粗さ μm	0.5	0.55	0.6	0.6	0.55	0.55
	85度光沢度		26	18	6	6	7	7
	直径0.5-3μmのハニカムピットが生成している面積率%		70	70	40	60	80	60
	平均ハニカムピット径		0.5-3	0.5-3	0.5-3	0.5-3	0.5-3	0.5-3
印刷評価	汚れ難さ	網点非図像部	A	A	A	A	A	A
		ブランケット上	A	A	B	B	A-B	A-B
	印刷枚数	万枚	5	5	5	5	4	4
	湿し水の見栄え		A	A	A	A	A	A
	総合評価		A	A	A-B	A-B	A-B	A-B

評価 A:優 B:好ましいレベル C:可

【0101】実施例4

(j) の珪酸ソーダ水溶液に浸漬しない以外は実施例3-4と全く同じ条件でおこなった。この処理したアルミニウム板に中間層とポジ形感光層を塗布、乾燥してPS版を作成した。このPS版を印刷したところ良好な印刷版であった。

実施例5

厚さ0.24mm、幅1030mmの、JIS A 1050アルミニウム板を用いて以下の処理を連続して行った。

(a) アルミニウム板を苛性ソーダ濃度2.6wt%、アルミニウムイオン濃度6.5wt%、液温75℃でスプレー

によるエッチング処理をおこない、アルミニウム板を6.0g/m²溶解した。その後スプレーによる水洗をおこなった。

(b) 液温60℃の硫酸濃度2.5wt%水溶液（アルミニウムイオンを0.5wt%含む）で、スプレーによるデスマット処理をおこない、その後スプレーで水洗した。

(c) 60Hzの交流電圧を用いて連続的に電気化学的な粗面化処理を行った。このときの電解液は、硝酸1wt%水溶液（アルミニウムイオン0.5wt%、アンモニウムイオン0.007wt%含む）、液温45℃であった。交流電源波形は電流値がゼロからピークに達するまでの時

間TPが2.0msec、duty比1:1、台形の矩形波交流を用いて、カーボン電極を対極として電気化学的な粗面化処理をおこなった。補助アノードにはフェライトを用いた。使用した電解槽は図3示すものを1個、2個または3個を直列に用いた。

【0102】電流密度は電流のピーク値で40A/dm²電気量はアルミニウム板が陽極時の電気量の総和で84、368、552C/dm²であった。補助陽極には電源から流れる電流の5%を分流させた。

【0103】その後、スプレーによる水洗をおこなった。

(d) アルミニウム板を苛性ソーダ濃度5wt%、アルミニウムイオン濃度0.5wt%でスプレーによるエッチング処理をおこない、アルミニウム板を0.1g/m²溶解し、前段の交流を用いて電気化学的な粗面化をおこなったときに生成した水酸化アルミニウムを主体とするスマット成分の除去と、生成したビットのエッジ部分を溶解し、エッジ部分を滑らかにした。その後スプレーで水洗した。

(e) 液温60℃の硫酸濃度2.5wt%水溶液（アルミニウムイオンを0.5wt%含む）で、スプレーによるデスマット処理をおこない、その後スプレーによる水洗をおこ

なした。

(f) 液温35℃の硫酸濃度1.5wt%水溶液（アルミニウムイオンを0.5wt%含む）で、直流電圧を用い、電流密度2A/dm²で陽極酸化皮膜量が2.4g/m²になるように陽極酸化処理をおこなった。

【0104】その後スプレーによる水洗をおこなった。

(g) 親水化処理する目的で、珪酸ソーダ2.5wt%、70℃の水溶液に14秒間浸漬し、その後スプレーで水洗し、乾燥した。各処理および水洗の後にはニップロウで液切りをおこなった。処理されたアルミニウム板の表面を日本電子製F E S E Mで観察したところ、5～20μmの大きなうねりに、平均直径0.5～5μmのハニカムビットが重畳しており、更に平均直径0.5～5μmのハニカムビットの中に0.1μmの凹凸が生成していた。

【0105】このアルミニウム板に中間層および感光層を塗布、乾燥し、乾燥膜厚2.0g/m²のネガ形PS版を作成した。このPS版を用いて印刷したところ良好な印刷版であった。得られた結果を表3に示した。

【0106】

【表3】

表 3

実施例			5-1比較例	5-2	5-3
(a)	化学的エッチング	溶解量 g/m ²	6	6	6
(b)	デスマット	浸漬時間 sec	10	10	10
(f)	電気化学的粗面化	1セルあたりの電気量 C/dm ²	184	184	184
		電流密度 A/dm ²	40	40	30
		TP msec	1	1	1
		液温 ℃	45	45	45
		セル数	1	2	3
(g)	化学的エッチング	溶解量 g/m ²	0.1	0.1	0.1
(h)	デスマット	浸漬時間 sec	10	10	10
(i)	陽極酸化	皮膜量 g/m ²	2.4	2.4	2.4
(j)	親水化処理	浸漬時間 sec	14	14	14
物性値	AFM測定	a 30 %	12	20	30
		平均表面粗さ μm	0.33	0.6	0.8
	85度先鋭度		38	28	20
	直径0.5-3μmのハニカムビットが生成している面積率%		100	85	80
	平均ハニカムビット径 μm		0.5-3	0.5-10	0.5-10
印刷評価	汚れ難さ	網点非画像部	B	A	A
		ブランケット上	A	A-B	B
	印刷枚数	万枚	5	5	5
	選し水の見易さ		C	A	A
	総合評価		C	A-B	A-B

評価 A:優 B:良 C:可 好ましいレベルはAなしいBのレベルである

【0107】実施例6

(g) の珪酸ソーダ水溶液に浸漬しない以外は実施例5-2と全く同じ条件でおこなった。この処理したアルミニウム板に中間層とポジ型感光層を塗布、乾燥してPS版を作成した。このPS版を印刷したところ良好な印刷版であった。

【0108】実施例7

電源周波数および台形電流波形の0～ピークまでの時間

を変えた以外は実施例1-1の条件でアルミニウム板を処理し、下塗液および感光層を塗布し、露光、現像、印刷評価処理した。結果をまとめて表5に示す。電解粗面化に使用する交流電流の周波数は50～70Hz、TPは1～3msecが良好であった。実験例2-1、2-6、2-10は比較例となる。

【0109】

【表4】

実施例	2-1	2-2	2-3	2-4	2-5	2-6	2-7	2-8	2-9	2-10
電源周波数 Hz	40	50	60	60	60	60	60	70	120	60
波形	台形波	台形波	台形波	台形波	台形波	台形波	台形波	台形波	台形波	SIN波
TP msec	3	3	3	2	1	0	5	5	3	
評価	チャタマーク	C	A	A	A	A-B	C	A	A	A
	ブランケット汚れ	A	A	A	A	A	B	B	B	B-C
	網点部汚れ	A	A	A	A	A	A	A	A	A
	カーボン溶解	溶解	不溶	不溶	不溶	不溶	不溶	不溶	不溶	不溶
	総合	C	A	A	A	A	C	C	A	C

(評価)

A: 優

B: 良

C: 可。好ましい評価はAまたはBのレベルである。カーボンは不溶であることがこのましい。

【0110】実施例8

図3に示したように電解粗面化に用いる装置が、ラジアル型電解槽を用いた液体給電による金属ウエブの連続電解処理装置で、整流素子またはスイッチング素子19a、19bを介して電流値の一部を2つの主極とは別の槽に設けた補助陽極18に直流電流として分流させることにより、主極13a、13bに対向するアルミニウムウエブ面11上で作用するアノード電流にあずかる電流値とカソード反応にあずかる電流値との比を制御した。

【0111】連続的に電気化学的な粗面化処理をおこなったところ、補助陽極18のフェライト電極21の溶解もわずかであり、主極13a、13bのカーボン電極の溶解もなく連続作業できた。このときの電気化学的な粗面化の前後処理および電気化学的な粗面化処理条件は実施例1-1と同様であった。

【0112】(比較例-1)図5に示したように、補助陽極18を主極13a、13bと同一の電解槽に設けた以外は実施例8と同様に連続的に電気化学的な粗面化処理をおこなった。実施例10と比較して補助陽極18のフェライト電極21の溶解が著しかった。

【0113】実施例9

実施例1-1の電解槽を図4のように2個並べて電解処理をおこなった。補助陽極18は図6に示したフェライト電極21を図9(a)・・・実施例9-1、図9

(b)・・・実施例9-2、図9(c)・・・比較例1のように配置した。図9(a)と(c)は図6の電極を突き合わせて並べた。図9(b)の電極は図7の電極を使用し、両側から給電した。第1セルと第2セルの寸法および電解条件は全くおなじであった。電解電源20はduty比1:1、60Hz、TP=3msecの台形波を使用した。電流密度は台形波のピークで53A/dm²で、アルミニウムウエブ11が1番目の電解槽の入り口から2番目の電解槽の出口を通過するまでに、アル*

*ミニウムウエブが陽極時の電気量は第1セルが115C/dm²、第2セルが115C/dm²で合計230C/dm²であった。アルミニウムウエブは66m/minで走行した。カーボン主極13aと13bの間隔は500mmであった。

【0114】ラジアルドラムローラ12のの直径は2000mm、カーボンとアルミニウム板のクリアランスは10mmであった。カーボン電極のアルミニウムウエブ11の進行方向の長さの総和は13aと13bともそれぞれ2400mmと2300mmであり、100mmのカーボンを5mmの塩ビ性のインシュレータを挟んで並べ、ひとつのでんきょとなるようにした。カーボン主極の先頭は13a、13bともにそれぞれ300mmを三角形に電極を切り欠きソフトスタートゾーンを設けた。カーボン主極13a、13bの厚さは100mmであった。15a、15bの電解液供給口からそれぞれ1500リットル毎分、1000リットル毎分電解液を供給した。電解液組成は硝酸2%水溶液(アルミニウムイオンを0.5重量%含む)で、液温は50℃であった。アルミニウム幅は1000mm、電解槽の幅は1600mmであった。

【0115】補助陽極18はφ28mmのものを、5mm間隔で、それぞれ20本ずつ並べた。アルミニウムウエブ11とフェライト電極21の間隔は15mmであった。補助陽極18へはサイリスタ19a、19bにて直流パルスに変換された電流が流れる。補助陽極18が入っている電解槽50、51へは500リットル毎分の電解液を供給した。補助陽極18からアルミニウムウエブ11に供給される電気量は、それぞれ10C/dm²で、合計20C/dm²であった。第2セルを通過したアルミニウムウエブ11の表面を観察結果を以下に示す。

【0116】

バックイン部の幅、又は
突き合わせ部のクリアランス

処理ムラ

実施例 9-1	0-1 mm	A-B
実施例 9-2	1 mm	A
比較例 9-1	0-1 mm	B-C

評価：A：処理ムラなし B：処理ムラ良好 C：処理ムラあり

【0117】

【発明の効果】本発明により、画像のシャドウ部及びブランケット上で汚れの発生することがなく、かつ感光層との密着性は良く、印刷時の湿し水の見やすさ満足する平版印刷版用支持体を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の機械的粗面化装置の側面図

【図2】本発明の電気化学的粗面化に用いる交番波形電流波形図の一例

【図3】本発明の電気化学的粗面化に用いるラジアルドラムローラの側面図

【図4】本発明の電気化学的粗面化に用いる2つ以上のラジアルドラムローラを連結した側面図

【図5】補助陽極の槽を主極槽と連結した装置の側面図

【図6】本発明に用いる補助陽極に用いるフェライト電極の正面図

【図7】本発明に用いる補助陽極に用いるフェライト電極の突き合せ構造の正面図

【図8】本発明に用いる補助陽極槽の側面断面図

【図9】本発明に用いる補助陽極槽の各種上面図

(a), (b), (c)

【符号の説明】

* 1 アルミニウム板

2, 4 ローラ状ブラシ

3 研磨スラリー液

10 5, 6, 7, 8 支持ローラ

11 アルミニウムウェブ

12 ラジアルドラムローラ

13 a, 13 b 主極

14 電解処理液

15 電解液供給口

16 スリット

17 電解液通路

18 補助陽極

19 a, 19 b サイリスタ

20 20 交流電源

21 フェライト電極

22 導電性金属棒

23 ナット

24 液シール材料

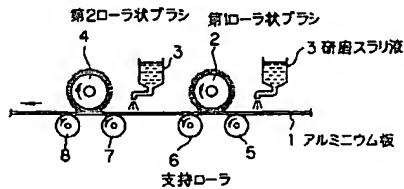
25 導電性接着材

40, 41 主電解槽

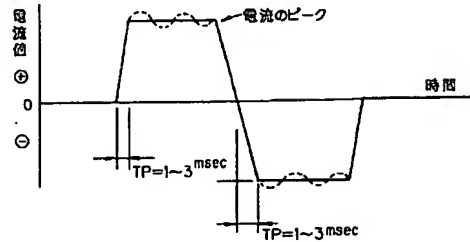
50, 51 補助陽極槽

*

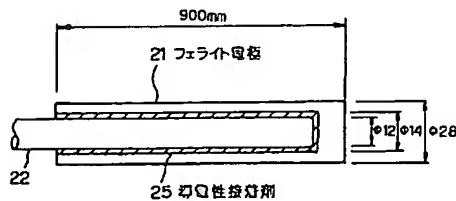
【図1】



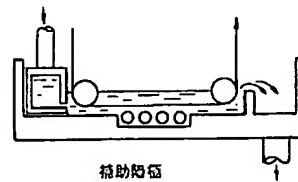
【図2】



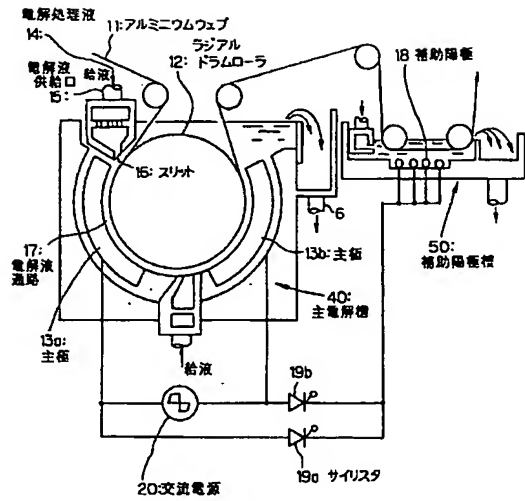
【図6】



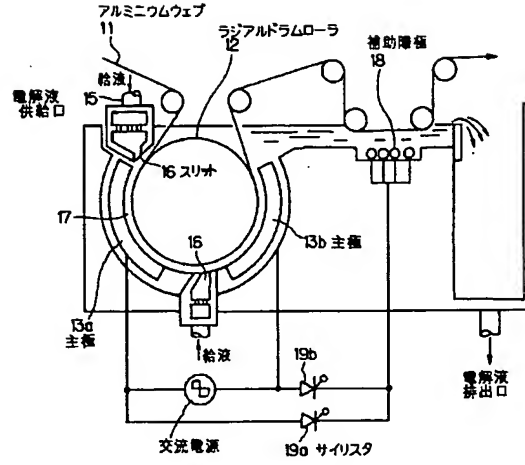
【図8】



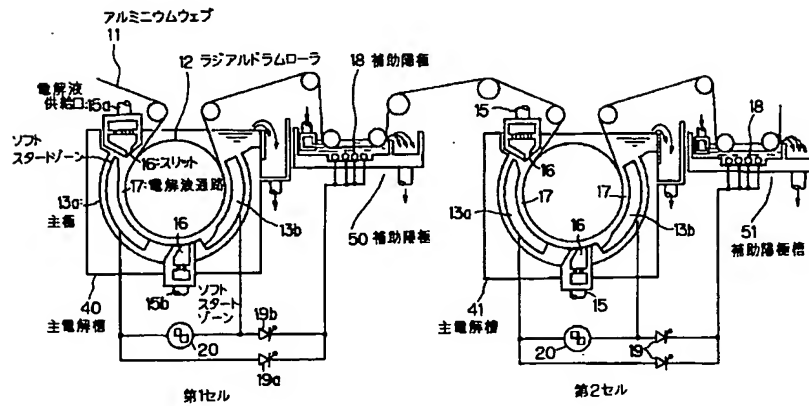
【図3】



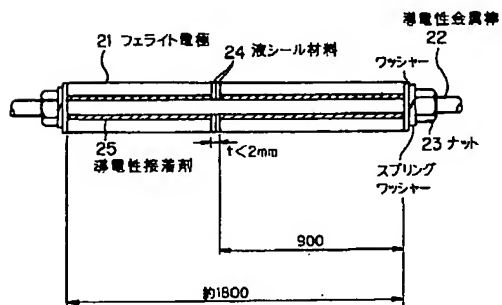
【図5】



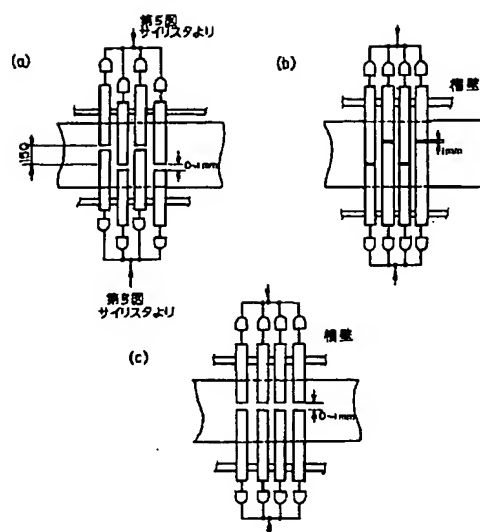
【図4】



【図7】



【図9】



フロントページの続き

(72)発明者 西野 温夫
 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写
 真フィルム株式会社内